

論文 砂糖添加による水和反応進行の抑制が自己充填性能安定化のためのフレッシュモルタルの性状に及ぼす影響

和田 晃宜*1・浅野 弘裕*2・大内 雅博*3

要旨: 有機系凝結遅延剤の一種である砂糖の添加によりフレッシュモルタルの自己充填性能の経時安定化を可能にした。最適な砂糖添加量はセメント質量に対して 0.10% であり、強度発現は砂糖無添加時と比較して約 1 日遅れた。水分割練りで一次練り時間を長くし増粘剤を添加することで、フレッシュモルタルのフロー値やロート流下速度の経時安定性が最も高くなった。砂糖添加の水和反応進行への影響に関してセメント粒子表面の水和物の生成に着目し、比表面積を測定した。時間経過や砂糖添加の有無による水和反応の進行度に支配されるセメントの BET 比表面積が相対ロート速度比と高い相関を示した。

キーワード: 自己充填コンクリート, フレッシュモルタル, 砂糖, 経時安定性, 水和反応, BET 比表面積

1. はじめに

フレッシュコンクリートの施工性は時間経過に伴い低下するため、示方書等で製造から打設完了までの時間が規定されている。なかでも、自己充填コンクリートはワーカビリティ不足を施工により補うことが不可能であり、打設完了時まで十分な自己充填性能の保持が求められることから、製造時のみならず運搬を経た打設現場においても確実な品質管理および状況に応じた調整が必要となる。不測のトラブルに対応するため、時間的に余裕のある施工計画の立案も必要となる。これらは自己充填コンクリートの採用を躊躇する要因の一つとなり得る。

本研究の目的は、有機系凝結遅延剤の一種として知られる砂糖を添加して、フレッシュコンクリートの自己充填性能低下の主要因である水和反応の進行を抑制することにより、製造時からの打設可能時間の長時間化を図る技術を開発することである。

これまで、砂糖の添加がコンクリートの硬化・強度発現を遅延させる問題点が指摘されてきた。一方、本研究では、砂糖の添加量を適切にすることにより、自己充填コンクリート中のフレッシュモルタル相の性状の経時安定性の向上に役立つことを明らかにした。そして、水和反応の進行によるセメント粒子の表面状態（比表面積）が自己充填性能に及ぼす影響に着目し、砂糖添加の有無による影響について調べた。

2. 試験方法と諸条件

2.1 使用材料

本研究で用いた使用材料を示す(表-1)。セメント(C)は普通ポルトランドセメント、細骨材(S)は石灰砕砂、高性能 AE 減水剤(SP)は主成分がポリカルボン酸エーテル

系化合物、砂糖(Su)はコーヒースーガーなどに用いられる主成分がスクロースのグラニュー糖、増粘剤(VMA)は水溶性セルロースエーテル系のものを使用した。

2.2 示方配合と練混ぜ手順

モルタル中の空気を除いた細骨材容積比(s/m)を 55%、水セメント比を 45% に設定し、モルタルのフロー値が目標値となるように SP 添加量を調整して練混ぜた(表-2)。

モルタル材料の練混ぜには、JIS R5201 に規定されたモルタルミキサを用いた。1 バッチ当たりの練混ぜ量は 3~5 章で 2.0L(空気を除く)、6 章は 1.8L(空気を除く)で行った。練混ぜ手順を図-1 に示す。練混ぜ方法は、「一括練り」または水分割練り(以下「分割練り」)の 2 種類設定した。砂糖は練混ぜ水に溶かしたものを添加した。

表-1 使用材料

種類	記号	概要
水	W	上水道
セメント	C	普通ポルトランドセメント：密度 3.15 g/m ³
細骨材	S	石灰砕砂：密度 2.68 g/cm ³ , 粗粒率 2.63, 粒径判定実積率 55.3 %
減水剤	SP	高性能 AE 減水剤 (ポリカルボン酸エーテル系化合物)
砂糖	Su	スクロース
増粘剤	VMA	水溶性セルロースエーテル系増粘剤

表-2 空気を除くモルタルの示方配合と減水剤添加量

単体量 (kg/m ³)			減水剤添加量 (C×%)
W	C	S	
264	586	1474	0.9~2.3

※減水剤(SP)：各配合の添加量は各章に記載

*1 高知工科大学大学院修士課程 工学研究科基盤工学専攻 社会システム工学コース (学生会員)

*2 高知工科大学学士過程 システム工学群 建築・都市デザイン専攻 (非会員)

*3 高知工科大学 システム工学群 教授 (正会員)

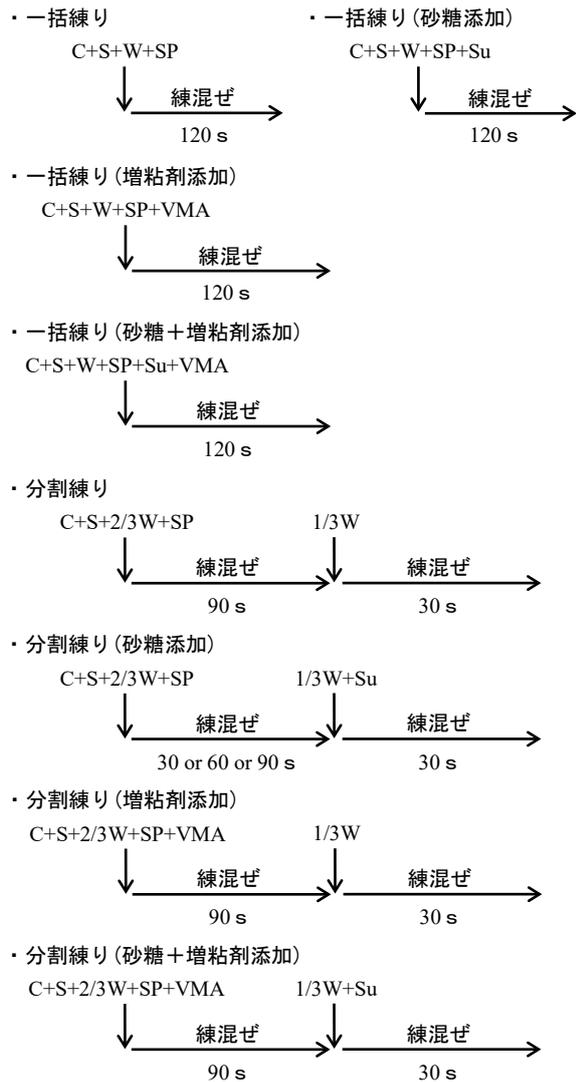


図-1 練混ぜ手順

また、砂糖はセメント粒子の表面に作用し、SPの吸着や水和物の生成を阻害すると想定した。そこで、一次水にSPを添加しなるべく多くの吸着させた上で、二次水に砂糖を添加することで、フレッシュ性状の経時安定性が向上すると考え、分割練りを行った。通常、分割練りにおけるSPの添加は二次水と同時に進行することが一般的であるが、分割練りでのSP添加のタイミングを統一するため、砂糖を添加していない、砂糖・増粘剤無添加や増粘剤のみ添加の際も同様に、SPの添加は一次水で行った。試験時以外は静置し、試験開始前に5秒間練混ぜをしてから試験を行った。

2.3 試験方法

モルタルについて、フロー試験(図-2)、およびロート試験(図-3)によりフレッシュ性状の試験を行い、相対フロー面積比 G_m と相対ロート速度比 R_m を算出した。試験は練上がりから10, 60, 120, 180分後に行った。

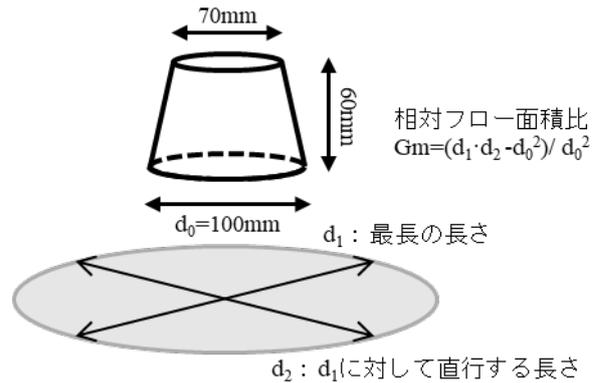


図-2 モルタル用フロー試験と指標 G_m

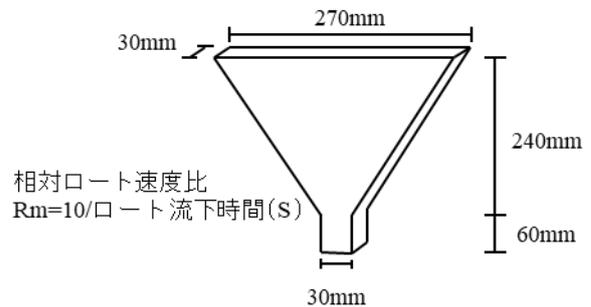


図-3 モルタル用ロート試験と指標 R_m

3. 適切な砂糖の添加量の選定と強度への影響

砂糖は、セメント質量に対する添加率が0.05%程度であれば凝結遅延剤として使用できるが、過剰に添加すると凝結時間が非常に短くなるという問題がある。これは、砂糖がC₃Aと反応してアルミナゲルを生じ急結するためであると言われている¹⁾。そのため、自己充填コンクリートに適した砂糖の添加量の選定を行った。

練上がり直後から180分後までの間のモルタルフローの最大値が250±10mmとなるようSP添加量を調節し(表-3)、練混ぜ方法は一括練り120秒で試験を行った。砂糖添加量ごとの、モルタルの練上がり直後(10分後)から180分までの60分間隔の自己充填性の経時変化を示す(図-4)。横軸、縦軸はそれぞれフレッシュモルタル性状の指標である R_m , G_m とした。砂糖添加量に関わらず、 R_m は時間経過によって低下した。 G_m は、砂糖添加量0.10%以下では練上がり直後から60分までにフロー値が上昇した一方、添加量0.15%以上では上昇しなかった。180分後までの G_m の経時変化量が最も小さかったのは砂糖添加量0.10%のものであったため、本研究では砂糖の添加量をセメントに対する質量比0.10%に設定した。

コンクリート強度はセメントの水和反応の進行により発現するが、砂糖添加により水和反応の進行が抑制される。砂糖添加による強度への影響を調べるため、砂糖無添加と添加量0.10%でのモルタル供試体の材齢7日までの圧縮強度を測定した(図-5)。砂糖添加時にも強度発

表-3 砂糖添加量ごとの減水剤添加量

砂糖添加量	減水剤添加量 (C×%)
C×0.01%	0.90
C×0.05%	0.90
C×0.10%	0.90
C×0.15%	1.35
C×0.20%	1.65
無添加	0.90

表-4 各練混ぜ方法の減水剤添加量

練混ぜ方法	減水剤添加量 (C×%)
分割練り 90+30 秒	1.20
分割練り 60+30 秒	1.20
分割練り 30+30 秒	1.20
一括練り 120 秒	1.00

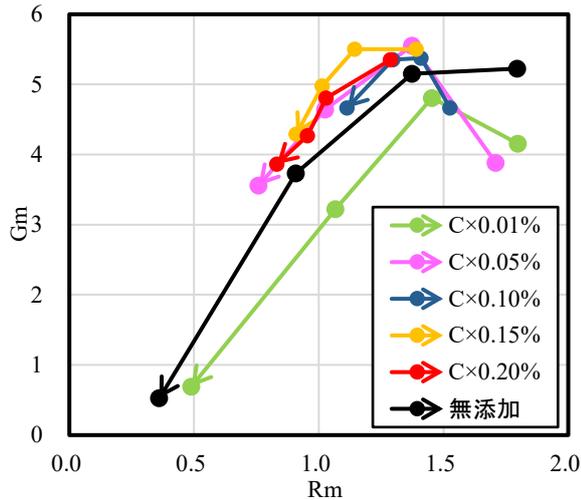


図-4 砂糖添加量ごとの経時変化

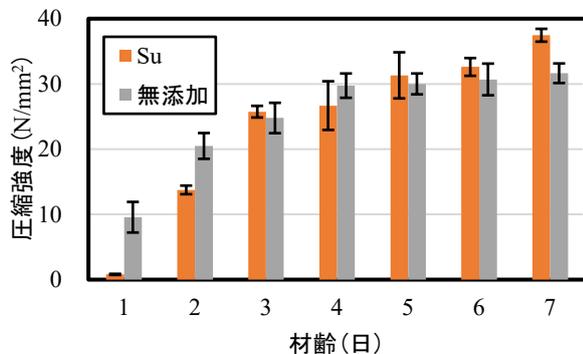


図-5 砂糖の有無でのモルタルの圧縮強度の比較

現が見られ、無添加のものと比較して材齢5日時点までにおいて約1日遅れる結果となった。

4. 砂糖添加時の練混ぜ方法の検討

練混ぜ方法による砂糖添加時のモルタルの Gm と Rm の経時変化の差を調べた。砂糖添加量 0.10%，練混ぜ方法は一括練り 120 秒，または 3 種類の分割練り（一次練り 30 or 60 or 90 秒＋二次練り 30 秒）の合計 4 種類とし，練上がりから 180 分までの経時変化を比較した（図-6）。各練混ぜ方法における SP 添加量を表-4 に示す。一括練りと比較して，分割練りは総じて練上がり直後の Rm が高く，かつ経時による低下量が大きかった。さらに，分

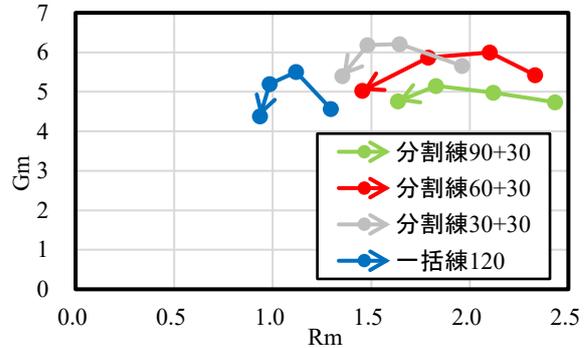


図-6 練混ぜ方法によるモルタルの経時変化の差（凡例脇の数字は練混ぜ時間（秒））

割練りの一次練りの時間を変化させることで時間経過による Rm の変化量に差が見られた。一次練り時間が短いと Rm は練上がり直後から低い値を示したが，時間経過による変化量は小さくなった。一方，一次練り時間が長い場合には Rm の初期値が大きくなったが，低下量も大きくなった。Gm は一次練り時間が長いと練上がり直後からの上昇量が小さく，時間経過による変化量が小さくなった。練混ぜ時間の長さはセメント粒子の凝集状態や SP の吸着量などに影響を及ぼすため，このような流動性の変化が見られたと考察した。

5. 増粘剤併用による Gm と Rm の経時変化の抑制効果

砂糖添加量 0.10% では，練上がり直後から 60 分後まで Gm が上昇した。実製造・施工では，これによる打ち込み前の材料分離の可能性が生じる恐れがある。そこで，材料分離を低減させるために増粘剤を添加し，Gm と Rm の経時変化の差を比較した。増粘剤の添加量は $286\text{g}/\text{m}^3$ （骨材分布の高い均一性の確保が可能なコンクリート 1m^3 当たりの添加量 $200\text{g}/\text{m}^3$ から，自己充填コンクリートの標準粗骨材容積比である 30% 分を除いた 0.7 で割った値）とした。砂糖添加，増粘剤添加，砂糖＋増粘剤添加，または無添加のモルタルを一括練り 120 秒で練混ぜたものの Gm と Rm の経時変化を示す（図-7）。各配合の SP 添加量は表-5 に示す。砂糖に増粘剤を加えたモルタルでは，練上がり直後から 60 分後までの Gm の上昇が抑制され，増粘剤の効果が確認できた。

前章において Gm の経時変化が最も小さかった分割練り 90+30 秒に増粘剤を添加し，モルタルの Gm と Rm の

経時変化への影響を調べた(図-8)。増粘剤添加量ごとのSP添加量を表-6に示す。Gmは増粘剤添加による経時変化への影響は見られなかったが、Rmは増粘剤の添加量を増やすことで直後のRmの上昇を抑制し、Rmの経時変化が小さいモルタルとなった。

6. 比表面積の測定による水和反応進行の定量化

6.1 比表面積の測定方法

練混ぜからの時間経過によるフレッシュコンクリートの自己充填性能の低下は、水和反応の進行が最も重要な要因であると考え、セメント粒子表面に生成する水和物の量に着目し、セメント粒子の比表面積の測定を行った。

本研究で用いた比表面積測定装置を写真-1に示す。測定方法はガス吸着法で、試料表面に占有面積の分かったガス分子(窒素)を吸着させ、その吸着量から比表面積を求める方法である。試料を投入したセルにガスを吹き込むことで、試料表面にガス分子が吸着する。吹き込むガスの量を増やすことにより試料表面がガス分子で覆われ、最終的にガス分子が多層吸着した状態となる。比表面積の算出には、試料表面の単分子層吸着量を求める必要があり、BET式を用いて単分子層吸着量を算出し、比表面積を求めた。以下、比表面積の測定結果をBET比表面積と記述する。

比表面積の測定では、試料表面にガスを吸着させるため、表面の水分やガス等の不純物を取り除く前処理を行う必要がある。そのため、測定前日の夕方から60°Cのオイルポンプの真空乾燥機で一晩乾燥させた。通常、温度の制約を受けない試料の比表面積測定の前処理では、約600°Cの高温で加熱するが、セメント試料では前処理の予備加熱温度が40~60°Cまでは比表面積が一定であるが、80°Cになるとエトリンガイトの脱水により、3倍程度に増加する²⁾という報告があるため、60°Cに設定した。そして、測定前に0.8MPaまで減圧した真空デシケータに移動させ、常温に戻してから測定を行った。測定は大気中で行うため、大気中の水分が付着しないよう短時間かつ除湿器を作動させながら行った。

6.2 測定試料の作製方法

フレッシュ状態のモルタルでは比表面積の測定が行えないため、硬化させた測定試料を作製した。フレッシュモルタルからセメント粒子を抽出するため、600 μ mの径のふるいにかけた。本研究で用いたセメントの粒度分布を、レーザー回折式粒度分布測定装置を用いてサイクロン噴射型乾式測定で測定したところ、最大粒径が約200 μ mであった(図-9)。比表面積の測定は、練上がりから180分後のものも行うため、水和反応の進行によるセメント粒子の体積増加や、粒子同士の凝集が生じていることが考えられる。また、ふるいにかける際の作業性の

表-5 各配合の減水剤添加量

混和剤	減水剤添加量(C×%)
Su	1.00
VMA	1.25
Su+VMA	1.50
無添加	0.90

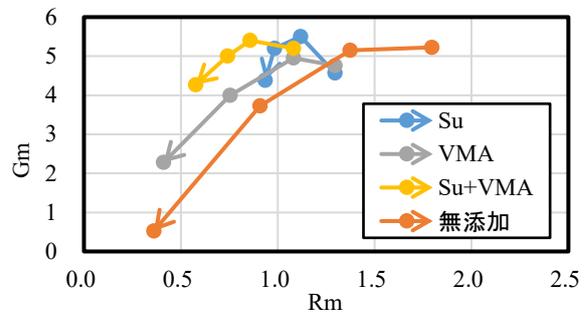


図-7 増粘剤添加によるフロー値の経時上昇の抑制効果 (Su:砂糖添加, VMA:増粘剤添加; 全て一括練り)

表-6 分割練り 90+30 秒時の増粘剤添加量ごとの減水剤添加量

増粘剤添加量 (g/m ³) ※コンクリート 1m ³ の時	減水剤添加量 (C×%)
0	1.20
100	1.50
200	1.75

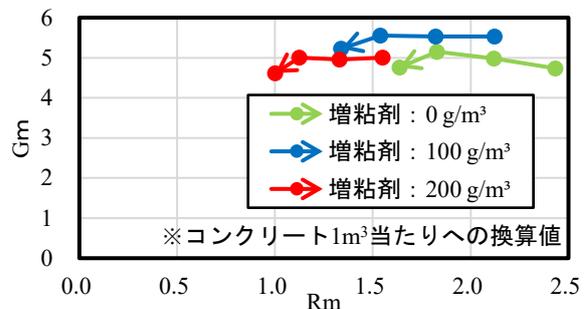


図-8 分割練り 90+30 秒時の増粘剤の添加量による経時変化への影響



写真-1 比表面積測定装置

面も考慮し、600 μm のふるいを選定した。ふるいを通過した試料から約10mlをスプーンでねじり角瓶(容量：100ml)に投入し、100mlの線までアセトンを加えて混合した。手でよく振とうさせ、水和反応を停止させた。その後、アスピレーターを用いて保留粒子径1 μm のろ紙で吸引ろ過し、測定試料を作製した。脱水後、40 $^{\circ}\text{C}$ の定温乾燥機で一晩乾燥させた。その後、チャック付きのビニールに入れ密閉し、底に乾燥剤を敷き真空にしたデシケーター内で、20 $^{\circ}\text{C}$ の恒温室内で保管した。吸引ろ過の際、試料が固形化してしまうが、多数の粒子の合体物であり、ガス分子である窒素が正常に吸着すれば、比表面積の測定に問題は無いと考えた。比表面積測定装置のセルの管の径が5mmであるため、測定前に試料をスパチュラの平たい部分で割り(写真-2)、2mm程度で重さが2g前後となるようにピンセットで測り取り、測定を行った。

6.3 水和反応の進行による比表面積の増加

比表面積を測定したモルタルの配合と練混ぜ方法を表-7に示す。増粘剤と砂糖添加の有無や練混ぜ方法の違いによる影響を調べるため、これら8パターンとした。砂糖を添加したものの添加量は、Gmの経時変化が最も小さかったセメント質量に対して0.10%とし、分割練りの練混ぜ時間は、最もGmの経時変化が小さかった90+30秒とした。練混ぜ直後(10分後)のモルタルフロー値が250 \pm 10mmとなるようSP添加量を調節した。

比表面積測定装置により前節の方法で作製した試料の比表面積の測定を行った。測定は8パターンの練上がり直後(10分後)と180分後で行った。一括練りの増粘剤無添加時、添加時のBET比表面積とRmの関係を図-

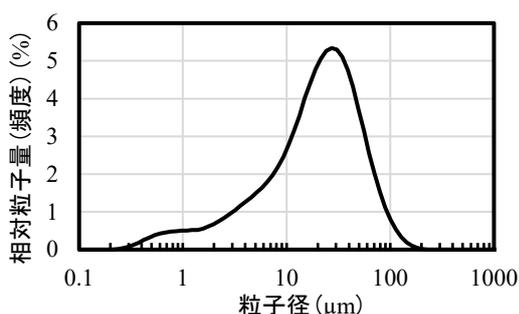


図-9 セメント粒子の粒度分布



写真-2 比表面積の測定試料

10, 図-11に示す。分割練りの増粘剤無添加時、添加時のBET比表面積とRmの関係を図-12, 図-13に示す。

全8パターンの中で、砂糖添加・増粘剤添加の分割練りモルタルの時間経過によるBET比表面積の増加量が最も小さくなった(図-13)。

増粘剤添加の有無や練混ぜ方法にかかわらず、砂糖添加により水和反応を抑制することで、直後から180分後のBET比表面積の時間経過による増加量が小さくなった。練混ぜ方法に着目すると、分割練りは一括練りと比較して練上がり直後のBET比表面積が大きくなった。その要因は、分割練りではセメント粒子間の凝集体がより分散されて細くなるためであると考察した。

増粘剤添加の有無によるBET比表面積への影響は練混ぜ方法ごとに異なった。一括練りでは、砂糖添加の有無にかかわらず、大きな影響は確認できなかった。ただし、砂糖無添加・増粘剤添加の練上がり直後のBET比表面積(図-11)が砂糖無添加・増粘剤無添加の練上がり直後の値(図-10)より僅かに小さくなった。しかし、180分後の値は同程度になった。

一方、分割練りでは、砂糖添加の有無にかかわらず、分割練りとしたことで大きくなったBET比表面積が、増粘剤の添加によりその経時変化量が小さくなった(図-12, 13)。本研究で用いたセルロース系増粘剤は多くの水酸基を有する構造であり、セメント粒子に吸着し、水和反応の進行を抑制する可能性がある³⁾ため、水和物の生成速度が低下したためであると考察した。これは、前章までのフレッシュ性状の試験で、砂糖添加・増粘剤添加の分割練りのGmとRmの経時変化が最も小さくなった要因の一つであると考察した。この配合・練混ぜ方法は、他のパターンと比較してSPの添加量が最も多く、SPによる初期の水和反応の抑制の影響の可能性も考えられる。

また、時間経過や砂糖添加の有無による水和反応の進行度の違いに応じて変化するBET比表面積が、Rmと高い相関を示した。

表-7 各配合と練混ぜ方法

増粘剤添加量 (g/m ³) ※コンクリート1m ³ の時	砂糖 (C×%)	練混ぜ方法	減水剤 (C×%)
0	0	一括	0.90
0	0.1	一括	1.00
200	0	一括	1.25
200	0.1	一括	1.50
0	0	分割	1.40
0	0.1	分割	1.40
200	0	分割	1.60
200	0.1	分割	2.30

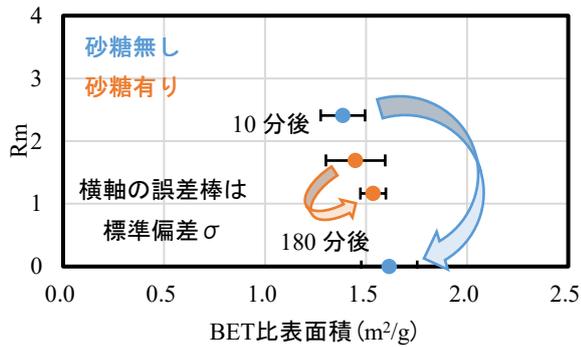


図-10 一括練り増粘剤無添加の比表面積と Rm の関係

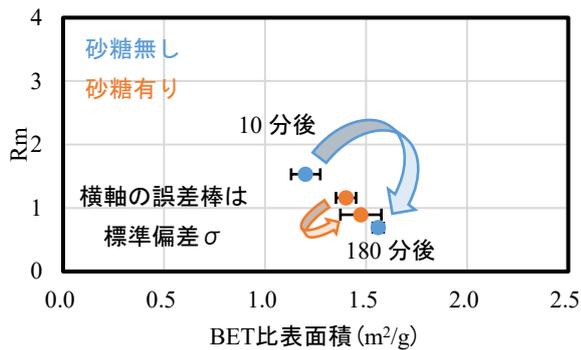


図-11 一括練り増粘剤添加の比表面積と Rm の関係

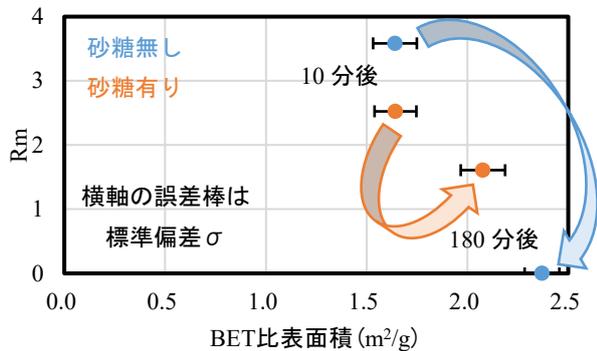


図-12 分割練り増粘剤無添加の比表面積と Rm の関係

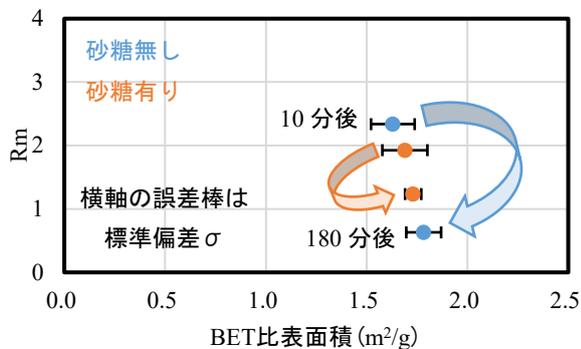


図-13 分割練り増粘剤添加の比表面積と Rm の関係

7. 結論

本研究では、砂糖添加によりフレッシュモルタルの自己充填性能の経時安定性を向上させた。比表面積の測定により、砂糖が水和反応の進行を抑制することを示した。得られた知見を以下に示す。

- 1) 砂糖添加により自己充填モルタルの経時安定性が向上し、最も適切な砂糖添加量はセメント質量に対して0.10%であった。砂糖添加量0.10%時にもモルタル供試体で強度発現が見られ、無添加のものと比較して材齢5日時点までにおいて約1日遅れた。
- 2) 練混ぜ水を分割する練混ぜ方法を採用し、一次練り時間を長くすることで砂糖添加時の練上がり直後から60分後にかけてのフロー値の上昇が抑制され、フロー値の経時変化が小さくなった。一方、ロート流下速度の初期値とその経時変化も大きくなった。
- 3) 増粘剤添加により練上がり直後から60分後のフロー値の上昇が抑制でき、分割練りにおける一次練り時間を長くすると、添加量を増加することでロート流下速度の経時変化の抑制も可能であった。
- 4) 水和反応を停止させたセメントの比表面積の測定により、砂糖が水和反応の進行に影響していることを確認した。さらに、比表面積がロート流下速度と高い相関を示した。

謝辞

セメントの比表面積測定は高知県工業技術センター資源環境課 矢野雄也氏によるものであり、多くの御教示を頂きました。高知工科大学技術指導員の曾我部敏郎氏((株)CDR コンサルタンツ専務取締役)には実験全般について御指導頂きました。心より御礼申し上げます。

本研究の一部は科学研究費補助金 基盤(B) (課題番号19H02217)によるものです。

参考文献

- 1) 竹内 徹, 長瀧重義: 超遅延剤を用いたコンクリートの特性, コンクリート工学, Vol.37, No.11, pp.9-19, 1999.11
- 2) セメント協会セメント化学専門委員会: セメント水和物や硬化体の水和停止方法の検討, (一社)セメント協会研究所, pp.25, 2008.2
- 3) 宮川美穂, 西村 正, 渡邊 清, 三塚雅彦: 新規な増粘剤を使用した高流動コンクリートの性状, コンクリート工学年次論文集, Vol.26, No.1, pp.1263-1268, 2004.7